






BEST AVAILABLE COPY**Method for producing a nitrogen oxide storage material and a storage material made with it**

Patent number: DE19955456
Publication date: 2001-05-23
Inventor: GOEBEL ULRICH (DE); RUWISCH LUTZ MARC (DE); KIESLING RALPH (DE); FOERSTER MARTIN (DE)
Applicant: DEGUSSA (DE)
Classification:
- **International:** B01J20/02; B01J23/10; B01D53/94
- **European:** B01D53/94F2C; B01J37/08B
Application number: DE19991055456 19991117
Priority number(s): DE19991055456 19991117

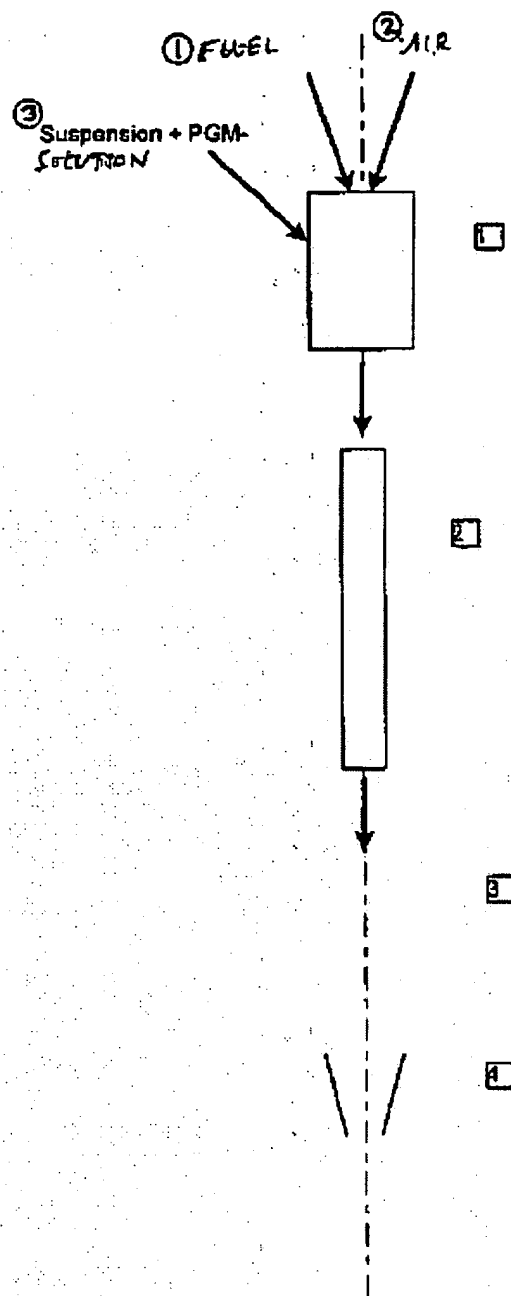
Also published as:

 EP1101528 (A2)
 US6602820 (B1)
 JP2001187335 (A)
 EP1101528 (A3)
 EP1101528 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE19955456
Abstract of corresponding document: **US6602820**

A method for producing a nitrogen oxide storage material that contains at least one storage component in the form of particles of an oxide, carbonate or hydroxide of the elements magnesium, strontium, barium, lanthanum and cerium on a carrier material from the group consisting of doped cerium oxide, cerium/zirconium mixed oxide and aluminum oxide or mixtures of these. The method is carried out by suspending the support material in an aqueous solution of precursors of the storage components, this suspension is then introduced into a hot gas stream, the temperature of which is calculated so that, during a residence time of the suspension in the hot gas stream of less than one minute, the solvent of the suspension is evaporated out and the precursors of the storage components are thermally broken down and converted to the storage components before the storage material that forms in this way is separated from the stream of hot gases.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 55 456 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
B 01 J 20/02
// B01J 23/10, B01D
53/94

⑳ Aktenzeichen: 199 55 456.0
㉔ Anmeldetag: 17. 11. 1999
㉕ Offenlegungstag: 23. 5. 2001

DE 199 55 456 A 1

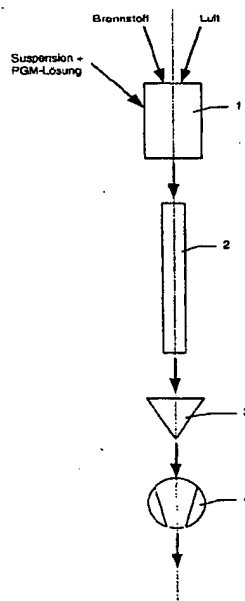
⑦① Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Göbel, Ulrich, Dr., 65795 Hattersheim, DE; Ruwisch,
Lutz Marc, Dr., 64287 Darmstadt, DE; Kießling,
Ralph, Dr., 63694 Limeshain, DE; Foerster, Martin,
Dr., 63654 Büdingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Stickoxid-Speichermaterials und damit hergestelltes Speichermaterial

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Stickoxid-Speichermaterials, welches wenigstens eine Speicherkomponente in Form von Partikeln eines Oxides, Carbonates oder Hydroxides der Elemente Magnesium, Strontium, Barium, Lanthan und Cer auf einem Trägermaterial aus der Gruppe dotiertes Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Aluminiumoxid oder Mischungen davon enthält. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Trägermaterial in einer wässrigen Lösung von Vorstufen der Speicherkomponenten suspendiert, diese Suspension dann in einen heißen Gasstrom einführt, dessen Temperatur so bemessen ist, dass während einer Verweilzeit der Suspension im heißen Gasstrom von weniger als einer Minute das Lösungsmittel der Suspension verdampft und die Vorstufen der Speicherkomponenten thermisch zersetzt und in die Speicherkomponenten umgewandelt werden, bevor das so gebildete Speichermaterial vom Strom heißer Gase abgetrennt wird.



DE 199 55 456 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Stickoxid-Speichermaterials, welches wenigstens eine Speicherkomponente in Form von Partikeln eines Oxides, Carbonates oder Hydroxides der Elemente Magnesium, Strontium, Barium, Lanthan und Cer auf einem Trägermaterial aus der Gruppe dotiertes Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Aluminiumoxid oder Mischungen davon enthält.

Auf dem Sektor der Benzinmotoren wurden zur Verminderung des Kraftstoffverbrauchs sogenannte Magermotoren entwickelt, die im Teillastbetrieb mit mageren Luft/Kraftstoffgemischen betrieben werden. Ein mageres Luft/Kraftstoffgemisch enthält eine höhere Sauerstoffkonzentration als für die vollständige Verbrennung des Kraftstoffes benötigt wird. Im entsprechenden Abgas liegen dann die oxidierenden Komponenten Sauerstoff (O_2), Stickoxide (NO_x) im Überschuß gegenüber den reduzierenden Abgaskomponenten Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H_2) und Kohlenwasserstoffen (HC) vor. Mageres Abgas enthält gewöhnlich 3 bis 15 Vol.-% Sauerstoff. Innerhalb des Last- und Vollastbetriebs erfolgt aber auch bei mager betriebenen Ottomotoren eine stöchiometrische oder sogar unterstöchiometrische, das heißt fette, Luft/Kraftstoffaufbereitung.

Wegen des hohen Sauerstoffgehaltes des Abgases von Magermotoren oder Dieselmotoren können die in ihm enthaltenen Stickoxide nicht wie bei stöchiometrisch betriebenen Otto-Motoren mit Hilfe von sogenannten Dreiweg-Katalysatoren unter gleichzeitiger Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zu Stickstoff reduziert werden.

Zur Entfernung der Stickoxide aus diesen Abgasen wurden deshalb Stickoxid-Speicherkatalysatoren entwickelt, die die im mageren Abgas enthaltenen Stickoxide in Form von Nitraten speichern.

Die Arbeitsweise von Stickoxid-Speicherkatalysatoren wird ausführlich in der SAE-Schrift SAE 950809 beschrieben. Stickoxid-Speicherkatalysatoren bestehen demgemäß aus einem Katalysatormaterial, welches zumeist in Form einer Beschichtung auf einem inerten Wabenkörper aus Keramik oder Metall, einem sogenannten Tragkörper, eingebracht ist. Das Katalysatormaterial enthält das Stickoxid-Speichermaterial und eine katalytisch aktive Komponente. Das Stickoxid-Speichermaterial wiederum besteht aus der eigentlichen Stickoxid-Speicherkomponente, die auf einem Trägermaterial abgeschieden ist.

Als Speicherkomponenten werden vorwiegend die basischen Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und der Seltenerdmetalle, insbesondere aber Bariumoxid, eingesetzt, welche mit Stickstoffdioxid zu den entsprechenden Nitraten reagieren. Es ist bekannt, daß diese Materialien an Luft zum überwiegenden Teil in Form von Carbonaten und Hydroxiden vorliegen. Diese Verbindungen eignen ebenfalls zur Speicherung der Stickoxide. Wenn daher im Rahmen der Erfindung von den basischen Speicheroxiden gesprochen wird, so sind damit auch die entsprechenden Carbonate und Hydroxide eingeschlossen.

Als katalytisch aktive Komponenten werden gewöhnlich die Edelmetalle der Platingruppe verwendet, die in der Regel gemeinsam mit der Speicherkomponente auf dem Trägermaterial abgeschieden werden. Als Trägermaterial wird überwiegend aktives, hochoberflächiges Aluminiumoxid eingesetzt.

Die Aufgabe der katalytisch aktiven Komponenten ist es, im mageren Abgas Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser umzusetzen. Außerdem sollen sie das im Abgas enthaltene Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidieren, damit es mit dem basischen

Speichermaterial zu Nitraten reagieren kann. Mit zunehmender Einlagerung der Stickoxide ins Speichermaterial nimmt die Speicherkapazität des Materials ab und muß daher von Zeit zu Zeit regeneriert werden. Hierzu wird der Motor für kurze Zeit mit stöchiometrisch zusammengesetzten oder fetten Luft/Kraftstoff-Gemischen betrieben. Unter den reduzierenden Bedingungen im fetten Abgas werden die gebildeten Nitratre zu Stickoxiden NO_x zersetzt und unter Verwendung von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel zu Stickstoff unter Bildung von Wasser und Kohlendioxid reduziert. Der Speicherkatalysator arbeitet während dieser Betriebsphase als Dreiwegkatalysator.

In der Patentliteratur sind verschiedene Kombinationen von Speicherkomponenten und Trägermaterialien bekannt geworden. So beschreibt die EP 0 562 516 A1 einen Katalysator aus Bariumoxid, Lanthanoxid und Platin auf einem Trägermaterial aus Aluminiumoxid, Zeolith, Zirkonoxid, Aluminiumsilicat oder Siliciumdioxid, wobei wenigstens ein Teil des Bariumoxids und des Lanthanoxids ein Mischoxid bilden. Durch dieses Mischoxid soll die Bildung von Lanthanaluminat unterdrückt werden, die ansonsten zur Alterung des Katalysators führt. Zur Herstellung des Katalysators wird ein wabenförmiger Tragkörper zunächst mit einer Aluminiumoxiddispersion beschichtet, getrocknet und calciniert. Anschließend wird die Beschichtung sequentiell oder simultan mit einer Lanthansalzlösung und einer Bariumsalzlösung imprägniert, getrocknet und bei 300°C für die Dauer von einer Stunde calciniert. Danach wird die Beschichtung mit einer Platinsalzlösung imprägniert, erneut getrocknet und calciniert.

Die EP 0 653 238 A1 schlägt als Trägermaterial Titanoxid vor, welches wenigstens ein Element aus der Gruppe der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und der Seltenerdmetalle in Form einer festen Lösung enthält. Zur Herstellung dieses Speichermaterials wird Titanoxid mit einer Lösung von Vorläuferverbindungen der Speicherkomponenten imprägniert und anschließend bei Temperaturen oberhalb 600°C zur Bildung der festen Lösung calciniert.

Die EP 0 666 103 A1 beschreibt einen Katalysator, welcher auf einem porösen Trägermaterial eine Stickoxid-Speicherkomponente und ein Edelmetall enthält. Als Trägermaterial werden Aluminiumoxid, Zeolith, Zirkonoxid, Aluminiumsilicat und Siliciumdioxid vorgeschlagen. Stickoxid-Speicherkomponente und Edelmetall werden eng benachbart auf denselben Trägerpartikeln abgeschieden. Darüber hinaus kann der Katalysator noch Ceroxid als Sauerstoff-Speicherkomponente enthalten, wobei Ceroxid vom Edelmetall und damit auch von der Speicherkomponente separiert gehalten wird. Zur Abscheidung der Speicherkomponenten und der Edelmetalle auf dem Trägermaterial wird es mit Lösungen von Vorstufen dieser Komponenten imprägniert und calciniert.

Die WO 97/02886 beschreibt einen Stickoxid-Speicherkatalysator, in welchem Metalloxide, Metallhydroxide, Metallcarbonate und Metall-Mischoxide als Speicherkomponenten eingesetzt werden. Die Metalle können Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium sein. Die Speicherkomponenten werden entweder in Pulverform eingesetzt oder auf Aluminiumoxid durch Imprägnieren mit Vorläuferverbindungen der Speicherkomponenten abgeschieden. Das imprägnierte Aluminiumoxidpulver wird für die Dauer von 2 Stunden bei 550°C calciniert.

Die DE 197 13 432 A1 beschreibt ein katalytisches Basismaterial für einen Abgasreinigungskatalysator, welches durch Imprägnieren von Ceroxidpulver mit einer Barium enthaltenden Lösung und Calcinieren der Ceroxidteilchen

bei etwa 400 bis 1100°C zum Bilden und Anreichern von Bariumoxiden an den Oberflächen der Ceroxidteilchen erhalten wird. Gemäß dieser Schrift wird ein Gemisch aus Bariumoxiden und Ceroxidteilchen auf eine relativ hohe Temperatur erhitzt, um beabsichtigt grobkörnige Bariumoxide an den Oberflächen der Ceroxidteilchen zu bilden. Hierfür sind Temperaturen von 800 bis 1100°C wirkungsvoll. Bevorzugt werden die Ceroxidteilchen bei 900°C für die Dauer von 24 Stunden calciniert. Hierbei ergeben sich Korngrößen der Bariumoxidteilchen zwischen 7 und 14 µm. Bei einer Calciniertemperatur von 200°C weisen die Bariumoxidteilchen noch eine mittlere Korngröße von 1,9 µm auf.

Das katalytische Basismaterial gemäß der DE 197 13 432 A1 dient zur Herstellung eines Katalysators, welcher besonders wirkungsvoll ist, wenn er an einem Motor mit Magerverbrennung betrieben wird. Bei diesem Katalysator handelt es sich also um einen sogenannten Lean-NO_x-Katalysator, welcher bei Vorhandensein von ausreichenden, reduktiven Abgaskomponenten (Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe) in der Lage ist, Stickoxide auch im konstant mageren Abgas umzusetzen. Das katalytische Basismaterial erhöht die Temperaturbeständigkeit des Katalysators. Über eine mögliche Stickoxid-Speicherfähigkeit des katalytischen Basismaterials macht die DE 197 13 432 A1 keine Angaben.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Stickoxid-Speichermaterialien wird also das vorgesehene Trägermaterial in der Regel mit löslichen Vorstufen der Speicherkomponenten konventionell imprägniert, anschließend getrocknet und calciniert. Wie sorgfältige Untersuchungen der Erfinder gezeigt haben, treten beim Trocknen und Calcinieren chromatografische Effekte auf, die dazu führen, dass die Speicherkomponenten sich auf der Oberfläche der Trägermaterialien zu größeren Partikeln mit Durchmessern zwischen mehreren hundert Nanometern bis zu Mikrometern zusammenlagern. Ein extremes Beispiel stellt die DE 197 13 432 A1 dar, in der die Bariumoxidpartikel mehrere Mikrometer Durchmesser besitzen und somit in der gleichen Größenordnung liegen wie das verwendete Trägermaterial.

Eine weitere Wirkung der bekannten Herstellverfahren ist die Agglomeration und Versinterung der Pulverpartikel des Speichermaterials infolge des engen Kontaktes zwischen den Pulverpartikeln und den hohen Temperaturen im Calcinerofen. Das calcinierte Material läßt sich daher nicht direkt auf die vorgesehenen Tragkörper aufbringen, sondern es muss vor der Beschichtung in einem längeren und energieintensiven Prozess sorgfältig vermahlen werden.

Die Untersuchungen der Erfinder zeigen, daß das dynamische Speicherverhalten der so hergestellten Speichermaterialien durch die relative groben Partikel der Speicherkomponenten nachteilig beeinflusst wird. Durch die geringe Oberfläche der groben Partikel ist die Wechselwirkung mit dem Abgas behindert und die Stickoxide müssen lange Diffusionswege in den Partikeln zurücklegen. Gleiches gilt auch für die Regeneration der Speicherkomponenten, so dass diese Vorgänge mit zunehmender Partikelgröße der Speicherkomponenten verlangsamt werden. In der Anwendung am Kraftfahrzeug hat dies zur Folge, daß die Rate der Abspeicherung der Stickoxide relativ rasch abnimmt und schon lange vor Erreichen der durch die Gesamtmasse der Speicherkomponenten gegebenen theoretischen Speicherkapazität die Regeneration der Speichermaterialien eingeleitet werden muss.

Auch die Vergiftung der Speicherkomponenten durch Bildung von Sulfaten unterliegt den soeben beschriebenen Abhängigkeiten von der Partikelgröße der Speicherkomponenten. Dies führt zwar zu einer langsameren Vergiftung, die

notwendige Desulfatisierung wird aber durch diese Zusammenhänge ebenfalls deutlich erschwert.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Stickoxid-Speichermaterials anzugeben, welches sich durch einen hohen, nutzbaren Speicherwirkungsgrad, eine gute Dynamik der Speicher- und Regenerationszyklen und durch eine leichte Desulfatisierung auszeichnet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Stickoxid-Speichermaterials gelöst, welches wenigstens eine Speicherkomponente in Form von Partikeln eines Oxides, Carbonates oder Hydroxides der Elemente Magnesium, Strontium, Barium, Lanthan und Cer auf einem Trägermaterial aus der Gruppe dotiertes Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Aluminiumoxid oder Mischungen davon enthält. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Trägermaterial in einer wässrigen Lösung von Vorstufen der Speicherkomponenten suspendiert, diese Suspension dann in einen heißen Gasstrom einführt, dessen Temperatur so bemessen ist, dass während einer Verweilzeit der Suspension im heißen Gasstrom von weniger als einer Minute das Lösungsmittel der Suspension verdampft und die Vorstufen der Speicherkomponenten thermisch zersetzt und in die Speicherkomponenten umgewandelt werden, bevor das so gebildete Speichermaterial vom Strom heißer Gase abgetrennt wird.

Zum Unterschied zu den bekannten Verfahren wird also das Speichermaterial nicht durch eine langsame Trocknung und anschließende Calciniierung hergestellt, wobei diese Prozesse teilweise mehrere Stunden in Anspruch nehmen, sondern die Suspension des Trägermaterials in der Lösung von Vorstufen der Speicherkomponenten wird in einen heißen Gasstrom eingedüst. Trocknung und Calciniierung des sich bildenden Speichermaterials erfolgen dabei in einem Zeitraum von weniger als einer Minute.

Der heiße Gasstrom wird bevorzugt durch einen Brenner erzeugt und dann durch ein Reaktionsrohr geführt. Die Kombination aus Brenner und Reaktionsrohr wird im folgenden auch als Reaktor bezeichnet.

Die in die Verbrennungsgase eingedüστε Suspension wird von diesen Gasen getragen. Während der Verweilzeit im heißen Gasstrom wird das Lösungsmittel der Suspension verdampft. Die Vorstufen der Speicherkomponenten werden thermisch zersetzt und in die eigentlichen Speicherverbindungen umgewandelt. Das so gebildete und calcinierte Speichermaterial wird nach Verlassen des Reaktionsrohres vom heißen Gasstrom durch Filter oder andere Abscheider abgetrennt.

Die Verweilzeit der Suspension in den heißen Verbrennungsgasen kann durch Wahl der Massenströme eingestellt werden. Angestrebt werden Verweilzeiten von weniger als einer Minute. Bevorzugt werden Verweilzeiten von weniger als 10 Sekunden eingestellt. In der Praxis wurden sogar Verweilzeiten von unter einer Sekunde realisiert. Die Brenner-temperatur muss dabei so gewählt werden, dass trotz der kurzen Verweilzeiten die gewünschte, thermische Zersetzung der Vorläuferverbindungen der Speicherkomponenten stattfinden kann. Hierzu haben sich Temperaturen zwischen 300 und 1500°C als günstig erwiesen. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 700 und 1100°C angewendet, die zum Beispiel mit einem mit Erdgas und Luft betriebenen Brenner erzeugt werden können. Der Brenner wird dabei mit einem überschießenden Luft/Brennstoff-Gemisch mit Luftzahlen Lambda größer als 1 betrieben, um die Bildung der oxidischen Speicherverbindungen zu begünstigen.

Während der kurzen Verweilzeiten im heißen Gasstrom können sich chromatografische Effekte noch nicht vollständig ausbilden, so dass eine Agglomeration der Speicher-

komponenten auf der Oberfläche des Trägermaterials zu größeren Partikeln unterbleibt. Je nach gewünschter Beladung des Trägermaterials wird daher eine hochdisperse Abscheidung der Speicherkomponenten oder – bei hohen Beladungen – eine geschlossene Beschichtung auf der Oberfläche des Trägermaterials beobachtet.

Das Herstellverfahren führt also zu einer hohen Oberfläche der Speicherkomponenten und damit zu einer guten Zugänglichkeit der Speicherkomponenten und Ausnutzbarkeit ihrer Speicherkapazität durch das Abgas. Die theoretische Speicherkapazität des Speichermaterials ergibt sich aus der molaren Menge der Speicherkomponenten, mit der das Trägermaterial beladen wird. Diese maximale Speicherkapazität kann um so besser ausgenutzt werden, je größer die Wechselwirkungsfläche der Speicherkomponenten mit dem Abgas ist.

Bei der beschriebenen Calcinierung werden die Partikel des Speichermaterials von den heißen Abgasen des Brenners getragen. Dies kann als Flugstromcalciniierung bezeichnet werden. Bei der Flugstromcalciniierung haben die Partikel des Speichermaterials untereinander nur einen geringen Kontakt. Ein Agglomerieren und Versintern der Partikel kann hierbei nicht auftreten. Dies garantiert über die schon beschriebenen Effekte hinaus eine gute Zugänglichkeit der Speicherkomponenten für das zu reinigende Abgas. Außerdem kann der Aufwand für die Vermahlung des Speichermaterials vor dem Beschichten der vorgesehenen Tragkörper gegenüber dem Stand der Technik verringert werden.

Die Eindüsung der Suspension kann an verschiedenen Stellen des Reaktors erfolgen. Bevorzugt wird die Suspension direkt in die Flamme des Brenners eingedüst. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Suspension an einer Position längs des Reaktionsrohres in den heißen Gasstrom einzudüsen. In beiden Fällen besteht die Möglichkeit, der Suspension des Trägermaterials Lösungen von Vorstufen der Platingruppenmetalle aus der Gruppe Platin, Palladium, Rhodium und Iridium zur Dotierung des sich bildenden Speichermaterials mit diesen Metallen zuzufügen.

Bevorzugt wird jedoch die Eindüsung von Lösungen von Vorstufen der genannten Platingruppenmetalle separat erst nach der Eindüsung der Suspension vorgenommen. Hierdurch wird erreicht, daß die Platingruppenmetalle nicht von den Speicherkomponenten begraben werden, sondern sich auf der Oberfläche der schon gebildeten Partikel der Speicherkomponenten abscheiden. Durch Wahl des Versatzes zwischen der Eindüsung der Suspension und der Lösung der Platingruppenmetalle kann dieser Vorgang beeinflusst werden. Bevorzugt düst man die Suspension direkt in die Flamme des Brenners ein und fügt die Lösung mit den Vorstufen der Platingruppenmetalle erst an einer Position längs des Reaktionsrohres dem heterogenen Reaktionsgemisch zu. Hierbei wird das Reaktionsgemisch durch die Verdampfungswärme des Lösungsmittels abgekühlt. Zur Kompensation der Abkühlung kann das Reaktionsrohr in geeigneter Weise beheizt werden.

Das beschriebene Herstellverfahren ermöglicht es also, ein katalysiertes Speichermaterial in einem Arbeitsgang herzustellen.

Als Trägermaterial für die Speicherkomponenten eignen sich aktive Aluminiumoxide, durch Dotierung stabilisiertes Ceroxid und Cer/Zirkon-Mischoxide. Diese Trägermaterialien weisen bevorzugt spezifische Oberflächen im Frischzustand von oberhalb 10 bis 400 m²/g auf.

Zur Stabilisierung gegenüber Temperaturbelastungen wird Ceroxid mit Oxiden der Elemente aus der Gruppe gebildet aus Silicium, Scandium, Yttrium und den Seltenerdmetallen (Lanthan, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium,

Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium) oder Mischungen ihrer Oxide stabilisiert. Hierzu sind 0,5 bis 20, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, des jeweiligen Oxids oder der Oxidmischung notwendig. Die Konzentrationsangabe bezieht sich hierbei auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials. Die Dotierung kann nach an sich bekannten Verfahren, wie zum Beispiel Co-Fällen, Co-Thermohydrolyse, Imprägnieren und Auffällen, erfolgen.

Cer/Zirkon-Mischoxide sind kommerziell mit einem weiten Mischungsverhältnis von Ceroxid zu Zirkonoxid erhältlich und finden ebenso wie reines Ceroxid weite Verbreitung als Sauerstoff-Speichermaterialien in konventionellen Dreiweg-Katalysatoren. Die Herstellung der Cer/Zirkon-Mischoxide kann zum Beispiel über mechanisches Mischen oder Imprägnierungs- und Co-Fällungstechniken erfolgen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die hervorragenden Eigenschaften dieser Materialien als Trägermaterialien für die Speicherkomponenten wichtig. Ihre Sauerstoffspeicherfähigkeit ist von geringerer Bedeutung.

Besonders günstige Eigenschaften als Trägermaterialien für Speicherkomponenten weisen die Cer/Zirkon-Mischoxide dann auf, wenn der Gehalt des Mischoxides an Zirkonoxid 25, bevorzugt 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischoxides, nicht übersteigt. Um dem Ceroxid eine ausreichende Stabilität gegenüber reduzierenden Abgasbedingungen zu verleihen, sollte der Gehalt des Mischoxides an Zirkonoxid jedoch 1 Gew.-% nicht unterschreiten. Besonders vorteilhaft sind Zirkonoxidgehalte zwischen 5 und 15 Gew.-%. Sehr gute Ergebnisse konnten mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Zirkonoxid erzielt werden.

Auch die Cer/Zirkon-Mischoxide können zusätzlich durch Dotieren mit den im Falle von Ceroxid genannten Verbindungen stabilisiert werden.

Als Vorläuferverbindungen der Speicherkomponenten eignen sich alle in Wasser löslichen Verbindungen der Komponenten, die sich unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Oxiden umsetzen lassen. Besonders geeignet sind Nitrate und Acetate.

Bei der Lösung von Vorstufen der Platingruppenmetalle kann es sich um wäßrige oder nicht wäßrige (organische) Lösungen handeln. Eine Vielzahl von Vorstufen können eingesetzt werden, vorausgesetzt sie sind im gewählten Lösungsmittel löslich und zersetzen sich unter den Reaktionsbedingungen im Reaktor. Beispielfür für Platin sind Hexachloroplatinsäure, Ammoniumchloroplatinat, Platintetrachloridhydrat, Platinnitrat, Platintetraamminnitrat und andere. Bevorzugte Vorstufen sind Platinnitrat und Methylethanolamin-Platin (IV) Hexahydroxid ((MEA)₂Pt(OH)₆) = ((OH-C₂H₄-NH₂-CH₃)₂)₂Pt^{IV}(OH)₆ und Ethanolamin-Platin (IV) Hexahydroxid ((EA)₂Pt(OH)₆) = ((OH-C₂H₄-NH₃)₂)₂Pt^{IV}(OH)₆ oder andere organische Abkömmlinge von quaternären Ammoniumsalzen.

Vorstufen von Rhodium sind Hexaammin-Rhodiumchlorid, Rhodiumchlorid, Rhodiumnitrat, Rhodiumacetat und andere. Für Palladium wird bevorzugt Palladiumnitrat eingesetzt.

Die Fig. 1 und 2 zeigen einen Reaktor zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Bezugsziffer (1) bezeichnet die Brennkammer, in der ein Brennstoff, in der Regel Erdgas, unter Zuführung von Luft verbrannt wird. Die heißen Verbrennungsgase werden dann durch ein Reaktionsrohr (2) geführt. Nach dem Verlassen des Reaktionsrohres wird das gebildete Speichermaterial in einem Filter oder Abscheider (3) vom heißen Gasstrom abgetrennt. Bezugsziffer (4) bezeichnet ein Gebläse.

Der Brenner kann eine bekannte Bauart mit pulsierender Verbrennung aufweisen. Ein derartiger Brenner wird in der

Patentschrift DD 114 454 beschrieben. Bevorzugt wird ein Brenner mit hoher Turbulenz zur Verbesserung der Stoffdurchmischung eingesetzt.

Wie Fig. 1 zeigt, kann eine Mischung aus der Suspension des Trägermaterials und der Lösung von Vorstufen der Platingruppenmetalle (PGM-Lösung) direkt in die Brennkammer des Reaktors eingedüst werden. Soll vermieden werden, dass die Platingruppenmetalle von den Speicherkomponenten umhüllt, beziehungsweise von den Speicherkomponenten begraben werden, so kann, wie in Fig. 2 gezeigt, eine separate Zugabe der Platingruppenmetalle vorgesehen werden. Gemäß Fig. 2 wird die Suspension des Trägermaterials der Brennkammer zugeführt. Die Lösung der Platingruppenmetalle wird dagegen erst in das Reaktionsrohr eingedüst. Je nach Position der Eindüstung längs des Reaktionsrohres kann erreicht werden, daß sich die Platingruppenmetalle auf den schon gebildeten Speicherkomponenten abscheiden.

Für die Zubereitung der Suspension des Trägermaterials wird zunächst eine Lösung der Vorstufen der Speicherkomponenten angefertigt. In dieser Lösung wird dann das Trägermaterial suspendiert. Die fertige Suspension kann einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, und mehr aufweisen. Bevorzugt werden Feststoffgehalte von 50 Gew.-% eingesetzt. Diese Suspension wird mit üblichen Einstoff- oder Zweistoffdüsen in die heißen Gase eingedüst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Stickoxid-Speichermaterials, welches wenigstens eine Speicherkomponente in Form von Partikeln eines Oxides, Carbonates oder Hydroxides der Elemente Magnesium, Strontium, Barium, Lanthan und Cer auf einem Trägermaterial aus der Gruppe dotiertes Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Aluminiumoxid oder Mischungen davon enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Trägermaterial in einer wäßrigen Lösung von Vorstufen der Speicherkomponenten suspendiert, diese Suspension dann in einen heißen Gasstrom einführt, dessen Temperatur so bemessen ist, dass während einer Verweilzeit der Suspension im heißen Gasstrom von weniger als einer Minute das Lösungsmittel der Suspension verdampft und die Vorstufen der Speicherkomponenten thermisch zersetzt und in die Speicherkomponenten umgewandelt werden, bevor das so gebildete Speichermaterial vom Strom heißer Gase abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der heiße Gasstrom von einem Brenner erzeugt und durch ein Reaktionsrohr geführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner überstöchiometrisch mit einer Luftzahl Lambda größer als 1 betrieben wird und die Verbrennungstemperatur zwischen 300 und 1500°C liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension in die Flamme des Brenners eingedüst wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension an einer Position längs des Reaktionsrohres in den heißen Gasstrom eingedüst wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Suspension des Trägermaterials Lösungen von Vorstufen der Platingruppenmetalle aus der Gruppe Platin, Palladium, Rhodium und Iridium zur Dotierung des sich bildenden Spei-

chermaterials mit diesen Metallen zugefügt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung von Vorstufen der Platingruppenmetalle aus der Gruppe Platin, Palladium, Rhodium und Iridium zur Dotierung des sich bildenden Speichermaterials mit diesen Metallen an einer Position längs des Reaktionsrohres in das Reaktionsgemisch aus heißen Gasen und Suspension eingedüst wird.

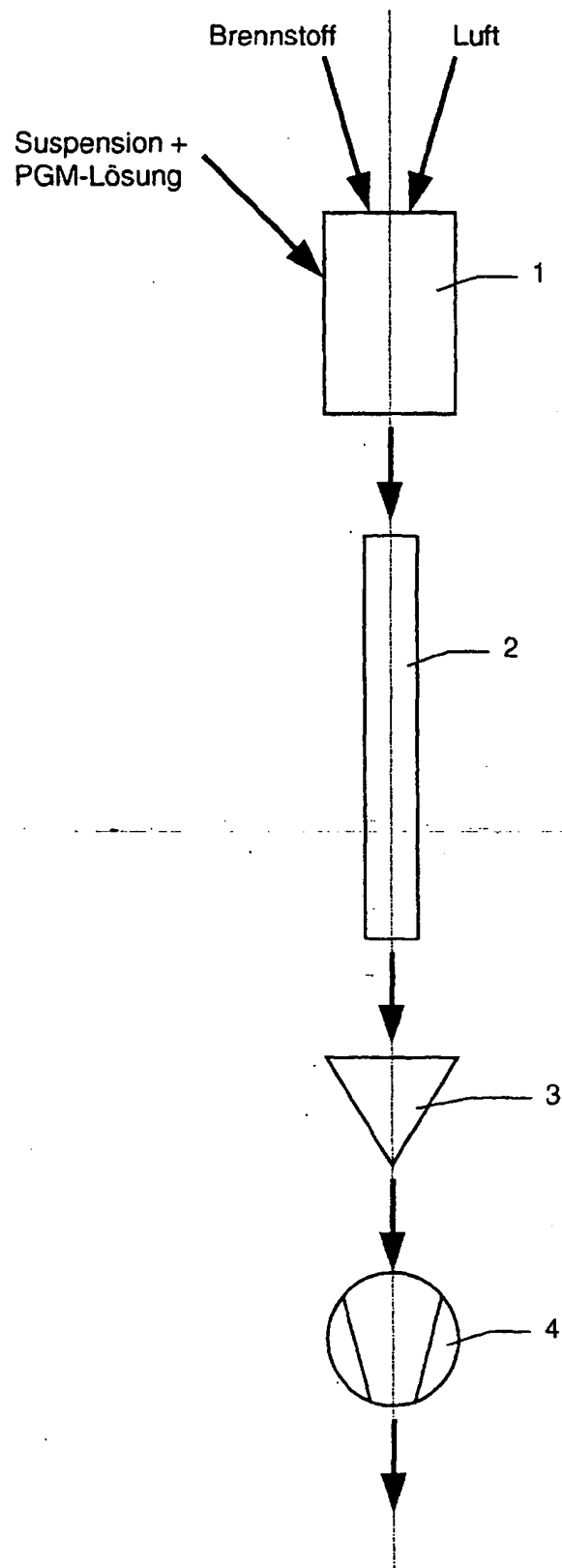
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsrohr zum Ausgleich der Verdampfungswärme der Lösungen beheizt wird.

9. Speichermaterial enthaltend wenigstens eine Speicherkomponente in Form von Partikeln eines Oxides, Carbonates oder Hydroxides der Elemente Magnesium, Strontium, Barium, Lanthan und Cer auf einem Trägermaterial aus der Gruppe dotiertes Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Aluminiumoxid oder Mischungen davon, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

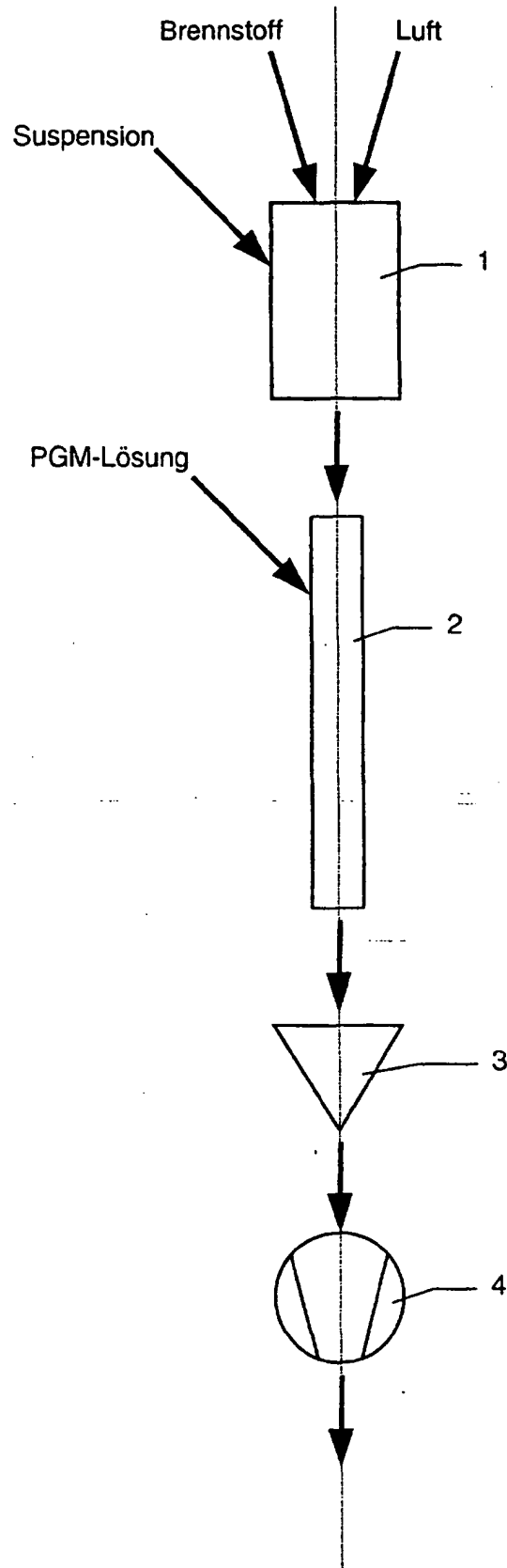
10. Speichermaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das Gesamtgewicht des Speichermaterials, 10 bis 45 Gew.-% an Speicherkomponenten enthält.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur 1



Figur 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.